

Patent  
Patent Number: 10055190  
Application No.: DE10055190 DE  
Date Filed: 20001107  
Title:  
Issue Date: 20020516

[INVENTOR]

Name: Ittemann; Peter  
City: Dr., 68623 Lampertheim  
Country: DE

[INVENTOR]

Name: Görrissen; Heiner  
City: Dr., 67069 Ludwigshafen  
Country: DE

[INVENTOR]

Name: Grefenstein; Achim  
City: Dr., 67122 Altrip  
Country: DE

[INVENTOR]

Name: Schweiger; Christian  
City: 69259 Wilhelmsfeld  
Country: DE

[INVENTOR]

Name: Klenz; Rainer  
City: 67454 Haßsloch  
Country: DE

[ASSIGNEE]

Name: BASF AG  
City: 67063 Ludwigshafen  
Country: DE  
/Intl. Class: B29B00790  
Intl. Class: B32B02728  
Intl. Class: B32B02736  
Intl. Class: C08L05502  
Intl. Class: C08L05108

[FOREIGN REFERENCE]

Patent: 3242708  
Issue Date: DE  
Country: DE

[FOREIGN REFERENCE]

Patent: 2706755  
Issue Date: DE  
Country: DE

[FOREIGN REFERENCE]

Patent: 77991  
Issue Date: AT  
Country: AT

[OTHER REFERENCES]

"Stand der Verarbeitungs- und Anwendungstechnik bei langfaserverstärkten Thermoplasten", M. Zettler, E. Döring, Kunststoffe 79(1989)9, S. 797-803;

[ABSTRACT]

Verfahren zur Herstellung von folienhinterspritzten Kunststoffformteilen  
aus einer Folie und einem langfaserverstärkten Kunststoffmaterial, bei dem  
die Folie in einem Formwerkzeug positioniert und mit einem mit einem Fasermaterial verstärkten Kunststoffmaterial zu einem Formteil  
hinterspritzt wird, wobei man Kunststoffmaterial und Fasermaterial vor dem  
Hinterspritzen in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die  
in  
der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengibt, aufschmilzt und vermengt, sowie nach diesem Verfahren erhältliche Kunststoffformteile.

[DETAILS]

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung folienhinterspritzter Kunststoffformteile, diese Kunststoffformteile sowie  
deren Verwendung als Karosserieinnen- bzw. -außenbauteile, Flugzeuginnenbauteile, Gehäuse von Haushalts- und Elektrogeräten, Gartenmöbel, Batterieträger, Fensterprofile, Fassadenverkleidungen, Türen,  
Fußbodenbeläge, Handy-Gehäuse oder Sitzschalen.

Verfahren zur Herstellung von mit Kunststoffmaterial verstärkten Folien  
bzw. Verbundschichtfolien sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise wird  
in der EP-A 0 285 071 eine Mehrschichtfolie aus Klarschicht, Farbschicht  
und Trägerschicht beschrieben, die mit einem Substratmaterial aus unverstärktem ABS-Polymerisat, Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polyethylen oder Polypropylen hintergossen wird. Die verwendete Klarschicht dient als Schutzschicht für die Dekorschicht und besteht vorzugsweise aus einer Mischung aus einem fluorierten Polymer und einem  
Acrylharz. Der Schichtaufbau der Verbundschichtfolie wird gemäß dem beschriebenen Verfahren mittels Foliengießens erhalten. Zwar gelangt man  
auf diese Weise zu Verbundformkörpern, allerdings macht das Herstellungsverfahren Trocknungsschritte erforderlich und ist technisch aufwendig und daher arbeits- und zeitintensiv. Zudem ist die Anwendungsbreite der erhaltenen Formkörper zwangsläufig sehr beschränkt,  
da ein praktikabler Zugang zu faserverstärkten Verbundformkörpern nicht

aufgezeigt wird.

Ähnlich aufwendig gestaltet sich die Herstellung einer Verbundschichtfolie gemäß der EP-A 0 352 298. Nach dieser Vorschrift wird zunächst ein Folienverbund aus Farbschicht und Klarschicht auf einer Gießfolie hergestellt, welcher dann unter Ablösung der Gießfolie von der Klarschicht mit der Seite der Farbschicht auf eine Substratfolie laminiert wird. Die einzelnen Folienschichten stimmen in ihrer Zusammensetzung mit denen in der EP-A 0 285 071 beschriebenen im wesentlichen überein. Des weiteren wird in der EP-A 0 352 298 eine mit einem Füllmaterial versetzte Kunststoffformmasse, die zur Verstärkung der Verbundschichtfolie benutzt wird, offenbart. Allerdings weist diese verstärkte Kunststoffformmasse eine nicht fehlerfreie Oberfläche auf und bedarf daher der Überschichtung mit der genannten Verbundschichtfolie. Nachteilig ist weiterhin, dass sich selbst mit der aufliegenden Verbundschichtfolie Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des verstärkten Kunststoffmaterials nicht immer vollständig vermeiden bzw. verbergen lassen.

Die EP-A 0 442 128 offenbart ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtformkörpern aus einer verformbaren Folie und thermoplastischen oder duroplastischen Harzen, bei dem diese thermoverformbare Folie, z. B. aus Polycarbonat, die auch bedruckt sein kann, in nicht vorgeformtem Zustand in einem Spritzgusswerkzeug plaziert und über den Druck des schmelzeförmigen Hinterspritzmaterials geformt und gleichzeitig in Position gehalten wird. Ob sich nach dem beschriebenen Verfahren auch Mehrschichtverbundfolien einwandfrei zu Kunststoffformteilen verarbeiten lassen, wird ebenso offen gelassen wie die Frage, ob die Positionierung der Folie in dem Spritzgusswerkzeug und die Ausfüllung dieses Spritzgusswerkzeuges ebenfalls mit faserverstärkten Kunststoffmaterialien gelingt. Des weiteren wird in der EP-A 0 442 128 nicht angesprochen, in welchem Zustand die Folie eingesetzt zu werden hat.

Nach der deutschen Patentanmeldung Az. 109 28 774.0 sind hinterspritzte Kunststoffformteile, die eine mehrschichtige Verbundfolie aufweisen, dadurch zugänglich, dass eine Mehrschichtfolie aus Deck- und Dekorschicht, gegebenenfalls mit einer Zwischenschicht, in einem einzigen Prozessschritt coextrudiert und direkt im Anschluß mit einem thermoplastischen Material hinterspritzt wird. Die so erhaltenen Formkörper, z. B. mit einer Substratschicht aus glasfaserverstärktem PBT/ASA, zeigen jedoch nicht

immer ein einwandfreies, für alle gewünschten Anwendungen erforderliches mechanisches Verhalten, vor allem im Hinblick auf Bruchdehnung und Zugfestigkeit. Weiterhin kann es, wenn sehr lange Fasermaterialien verwendet werden, nach Temperaturwechselbelastungen zu einem mangelhaften optischen Eindruck kommen, was Anwendungen im Bereich sichtbarer Komponenten wie z. B. der Karosserieaußenteile ausschließt. Bei Verwendung von glasfaserverstärkten Substrathinterspritzmassen, insbesondere bei Einsatz von Langglasfasern, beobachtet man häufig auch so genannte Glasnester auf der Oberfläche der erhaltenen Formteile. Diese Glasnester wirken sich sowohl nachteilig auf die optischen Eigenschaften der erhaltenen Formkörper als auch lokal auf deren mechanisches Eigenschaftsprofil aus. Selbst wenn es auf die geschilderte Weise gelingt, Formteile zu erzeugen, die zunächst einwandfreie Oberflächen aufweisen, lassen sich Unebenheiten und gegebenenfalls auch Beeinträchtigungen in Glanz und Farbe im Klimawechseltest infolge dieser Glasnester nicht immer vermeiden.

Es wäre daher wünschenswert, hinterspritzte Verbundformteile zu erhalten, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und für vielfältigste Anwendungen im Innen- und Außenbereich in Frage kommen. Auch wäre es vorteilhaft, wenn auch die Unter- bzw. Rückseite eines folienhinterspritzten Formteils ein gleichmäßiges Erscheinungsbild aufweisen würde, das frei von Glasnestern oder ähnlichen sichtbaren oder spürbaren Glasfaserrückständen ist, so dass diese Bauteile in jeder Hinsicht optisch einwandfrei erscheinen und auch die Rückseiten dieser Bauteile durchaus einsehbar sein können, wie z. B. bei Gehäuse- oder Heckklappendeckeln.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen zur Verfügung zu stellen, bei dem man reproduzierbar und auf technisch einfache Weise folienhinterspritzte Kunststoffformteile erhält, bei denen zum Hinterspritzen langfaserverstärktes Material zum Einsatz kommt und die in mechanischer und optischer Hinsicht höchsten Anforderungen gerecht werden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von folienhinterspritzten Kunststoffformteilen aus einer Folie und einem langfaserverstärkten Kunststoffmaterial gefunden, bei dem die Folie in einem Formwerkzeug positioniert und mit einem mit einem Fasermaterial verstärkten Kunststoffmaterial zu einem Formteil hinterspritzt wird, wobei man das Kunststoffmaterial und das Fasermaterial vor dem Hinterspritzen in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die in der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengibt, aufschmilzt und vermengt.

Des weiteren wurden die nach diesem Verfahren hergestellten folienhinterspritzten Kunststoffformteile sowie deren Verwendung als Karosserieinnen- bzw. -außenbauteile, Flugzeuginnenbauteile, Gehäuse von

Haushalts- und Elektrogeräten, Gartenmöbel, Batterieträger, Fensterprofile, Fassadenverkleidungen, Türen, Fußbodenbeläge, Handy-Gehäuse oder Sitzschalen gefunden.

Der Aufbau und die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen folienhinterspritzten Kunststoffformteile sowie deren Herstellung werden nachstehend im einzelnen beschrieben.

Als Folien kommen sowohl ein- als auch zwei- oder mehrschichtige Folien in

Frage. Bevorzugt wird auf zwei- oder mehrschichtige Folien, d. h. auf Verbundschichtfolien zurückgegriffen. Geeignete Einschichtfolien werden z.

B. aus Mischungen aus Polyamiden und Polyethylenionomeren, z. B. Ethen/Methacrylsäure-Copolymeren enthaltend beispielsweise Natrium-, Zink- und/oder Lithiumgegenionen (u. a. unter der Handelsmarke Surlyn® der

Fa. DuPont erhältlich), oder aus Copolyestern gebildet. Besonders geeignet sind Verbundschichtfolien, die sich zusammensetzen aus, in dieser Reihenfolge, mindestens einer Substratschicht (1), gegebenenfalls mindestens einer Zwischen- oder Dekorschicht (2), und mindestens einer transparenten Deckschicht (3).

Die Substratschicht (1) enthält im allgemeinen ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder Mischungen dieser Polymere.

Bevorzugt werden für die Substratschicht ASA-Polymerisate eingesetzt.

Unter ASA-Polymerisate werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate verstanden, bei denen Pfcopolymerisate

von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken

(Komponente A) in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und Acrylnitril (Komponente B) vorliegen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird auf Blends aus ASA- Polymerisaten und Polycarbonaten

zurückgegriffen. Besonders geeignete ASA- Polymerisate setzen sich zusammen aus einem Pfcopolymerisat (Komponente A) aus

1. 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis

65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, bevorzugt kleiner als 20°C,

besonders bevorzugt kleiner  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ , a2) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, einer Pfropfaufgabe A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2, a21) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters, oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols als Komponente A21 und a22) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

Komponente A1 besteht im wesentlichen aus den Monomeren

a) 180 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines C1- bis C8-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

b) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) als Komponente A12.

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylatkautschuke aus einem oder mehreren C1- bis C8-Alkylacrylaten, vorzugsweise C4- bis C8-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und/oder 2-Ethylhexylacrylat, verwendet werden.

Diese Acrylatkautschuke A1 enthalten bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A1, an

vernetzend wirkenden bi- oder polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die zwei oder mehr

zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten und die vorzugsweise nicht in 1,3-Stellung konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-C 12 60 135).

In die Alkylacrylatkautschuke A1 können auch bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf

das Gesamtgewicht von A1, "harte" Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether einpolymerisiert sein.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1

vernetzte Acrylsäureesterpolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur

unter  $0^{\circ}\text{C}$ . Die vernetzten Acrylsäureesterpolymerisate sollen vorzugsweise

eine Glasübergangstemperatur unter  $\approx 20^{\circ}\text{C}$ , insbesondere unter  $\approx 30^{\circ}\text{C}$ , besitzen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15

bis 99,9, insbesondere 70 bis 99,9 Gew.-% C1- bis C8-Alkylestern der Acrylsäure, 0,1 bis 5, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% Vernetzer und 0 bis 49,9, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% eines der

angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 sind als Komponente

A21 z. B. Styrol, substituierte Styrole wie ein- oder mehrfach substituierte Alkyl- und/oder Halogenstyrole, z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol, und (Meth)acrylsäureester wie Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und

n-Butylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat. Als Komponente A22 kommen

Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril in Frage.

Bei der Komponente A handelt es sich bevorzugt um Pfropfcopolymerisate.

Die Pfropfcopolymerisate A haben im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße d50 von 50 bis 1000 nm, bevorzugt von 50 bis 800 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 600 nm. Bevorzugte Teilchengrößen

der Pfropfgrundlage A1 liegen im Bereich von 50 bis 350 nm, bevorzugt von

50 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 250 nm.

Das Pfropfcopolymerisat A kann ein- oder mehrstufig aufgebaut sein, d. h.

der Pfropfkern wird von einer oder mehreren Pfropfhüllen umgeben.

Mehrere

Pfropfhüllen werden in der Regel durch schrittweises Pfropfen auf die Kautschukteilchen aufgebracht, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können

polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere

mit aufgefropft werden (s.a. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419 und EP-A 269

861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente A aus einem

mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur Tg oberhalb von  $30^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb von  $50^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Der mehrstufige Aufbau dient unter anderem dazu, eine (Teil)-Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit der Komponente B zu erzielen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die

Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei in der Regel  
60 bis 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 10  
bis 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 400 nm, bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Komponente A, aufweisen.

Als mittlere Teilchengröße beziehungsweise  
Teilchengrößenverteilung  
werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen  
angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen  
handelt es  
sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie  
sie  
mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode:  
von

W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.- Polymere 250 (1972),  
Seiten

782&#8211;796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert  
die  
integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe.

Hieraus

läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen  
Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der  
mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d50-Wert der  
integralen Massenverteilung bezeichnet wird, wird als der  
Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen  
kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d  
50-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen  
größeren Durchmesser als der d50-Wert. Zur Charakterisierung  
der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden  
neben dem d50-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus  
der integralen Massenverteilung ergebenden d10- und d  
90-Werte herangezogen. Der d10- bzw. d90-Wert  
der integralen Massenverteilung ist entsprechend dem d50-Wert  
definiert mit dem Unterschied, dass sie auf 10 beziehungsweise 90  
Gew.-%

der Teilchen bezogen sind. Der Quotient  $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$  stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der  
Teilchengröße dar. Je kleiner Q ist, desto enger ist die Verteilung.

Pfropfcopolymerisate A können mittels Emulsions-, Lösungs-, Masse-  
oder  
Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Bevorzugt ist die  
radikalische Emulsionspolymerisation, bei der in Gegenwart von Latices  
der

Komponente A1 bei Temperaturen bis 90°C unter Verwendung  
wasserlöslicher

oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid  
oder

mit Hilfe von Redoxinitiatoren die Monomeren A21 und A22 aufgepfropft  
werden. Redoxinitiatoren können auch für Polymerisationen unterhalb  
von

20°C eingesetzt werden.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind z. B. beschrieben  
in den



DE-A 28 26 925, DE-A 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Pfropfhüllenaufbau mittels Emulsionspolymerisation findet sich auch in

den DE-A 32 27 555, DE-A 31 49 357, DE-A 31 49 358 und DE-A 34 14 118 beschrieben. Die Teilchengröße der Komponente A lässt sich bevorzugt nach

den in der DE-C 12 60 135, DE-A 28 26 925 und in Applied Polymer Science,

Band 9 (1965), Seite 2929 offenbarten Verfahren einstellen, insbesondere

auch auf Werte im Bereich von 50 bis 1000 nm. Polymerisate mit unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen sind beispielsweise gemäß

DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480 herstellbar.

Zum Beispiel kann gemäß dem in der DE 12 60 135 beschriebenen Verfahren

zunächst die Pfropfgrundlage A1 erhalten werden, indem man C1- bis C8-Alkylester der Acrylsäure und Vernetzungsmonomere, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in

an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert. Es können die üblichen

Emulgatoren, wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30

Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet

man Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in

Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf

die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, zugegeben. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu

Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als

Polymerisationsinitiatoren

dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen.

Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten

Monomeren, zugegeben. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können übliche Puffersubstanzen wie Natriumbicarbonat oder Natriumpyrophosphat,

mit deren Hilfe pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres &#945;- Methylstyrol, mit verwendet werden.

Der erhaltene Latex aus vernetztem Acrylsäureesterpolymerisat wird gemäß

einer Ausführungsform der Erfindung mit einem Monomerengemisch aus einer

vinylaromatischen Verbindung (Komponente A21), z. B. Styrol, und einem Vinylcyanid (Komponente A22), z. B. Acrylnitril, gepfropft, wobei das Gewichtsverhältnis von z. B. Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch

im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35

bis 85 : 15, liegt. Vorteilhafterweise führt man diese Pfropfcopolymerisation wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durch. Die Pfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und/oder Initiator zuzugeben ist.

Das

Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf

einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich

während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfcopolymerisation

dieses Gemisches in Gegenwart des vernetzten

Acrylsäureesterpolymerisats

wird bevorzugt so geführt, dass ein Pfropfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, bezogen auf

das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pfropfcopolymerisat A resultiert.

Da die Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation in der Regel nicht

100% beträgt, wird häufig eine etwas größere Menge des Monomerengemisches

aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfropfcopolymerisation eingesetzt, als

es dem gewünschten Pfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfropfausbeute

bei der Pfropfcopolymerisation und somit des Pfropfgrades des fertigen Pfropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise

unter anderem durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974),

Seite 329 ff.). Bei der Emulsionspfropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat A,

an freiem, d. h. ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfropfcopolymerisats A in dem bei der

Pfropfcopolymerisation

erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode

ermittelt.

Bei der Herstellung der Pfropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren

sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch

zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen.  
Dies bedeutet, dass in den Pfropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Komponente B ist ein Copolymerisat, das im wesentlichen

1. 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder &#945;-Methylstyrols als Komponente B1, und

2. 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2 enthält.

Gemäßs einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 80, bestimmt nach DIN 53 726 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, z. B. wie es vorstehend als Pfropfaufgabe A2 beschrieben ist. Gemäßs einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von

Styrol und/oder &#945;-Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt im

allgemeinen 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden

freien, nicht gepfropften Copolymerisate aus vinylaromatischen Verbindungen und Vinylcyaniden, z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate.

Je nach den bei der Pfropfcopolymerisation für die Herstellung des Pfropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass

bei der Pfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen ist es jedoch erforderlich, die bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit

zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen. Die Komponenten A2 und B brauchen in ihrer Zusammensetzung selbstverständlich nicht übereinzustimmen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B handelt es

sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein &#945;-Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein &#945;-Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so dass es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten

Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem 945;-Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem 945;-Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B kann jedoch auch nur aus einem einzigen Copolymerisat aus vinylaromatischen Verbindungen und Vinylcyaniden bestehen, wenn bei den Pfropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation von z. B. Styrol und/oder 945;-Methylstyrol mit Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Substratschicht (1) neben den Komponenten A und B als zusätzliche Komponente Polycarbonate sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Unter Polycarbonate im Sinne der Erfindung fallen vorliegend auch Copolycarbonate. Polycarbonate haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 100 000 g/mol. Dies bedeutet, dass die Polycarbonate im allgemeinen relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,5, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben.

Polycarbonate sind z. B. entsprechend den Verfahren der DE-B-13 00 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich.

Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen  
wie auch im folgenden als Bisphenol A bezeichnet.  
Kommerziell erhältlich sind z. B. die Polycarbonate Makrolon® (Fa. Bayer)  
und Lexan® (Fa. GE Plastics).

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol

A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen. Es können auch Copolycarbonate gemäß der US 3,737,409 verwendet werden. Von besonderem Interesse sind Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon bzw. 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexyl, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Letztgenanntes Copolycarbonat ist auch kommerziell und dem Handelsnamen Apec®HT (Fa. Bayer) erhältlich. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

Die Polycarbonate können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen in der ASA- Substratschicht üblicherweise in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Reißbeständigkeit der Verbundschichtfolien.

Das Mischen der Komponenten A, B und gegebenenfalls der Polycarbonate,

kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen.

Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation

hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, daraufhin die Polymerisate

gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch

gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate erfolgt.

Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich. Bevorzugt sind organische Lösungsmittel, beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel Toluol. Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen. Die Komponenten können sowohl gemeinsam als auch getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Die Substratschicht (1) aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls Polycarbonaten kann ferner als weitere Zusatzstoffe solche Verbindungen enthalten, die für die beschriebenen (Co)polymerisate wie Polycarbonate, SAN-Polymerisate oder Pfropfcopolymerisate sowie deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Effektfarbmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, z. B. 2,6-disubstituierte Phenole wie Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol (BHT), 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-

hydroxymethylphenol, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und Bis(2,6-methyl)-4-methylphenol, wobei Bis(2,6-(C1- bis C10-alkyl)-4-(C1- bis C10-alkyl)-4-methylphenole bevorzugt sind. In Frage kommt auch Vitamin E, beziehungsweise analog aufgebaute Verbindungen. Des weiteren sind auch so genannte HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), wie Tetraalkylpiperidin-N-oxyverbindungen, Benzophenone, Resorcine, Salicylate und Benzotriazole wie Tinuvin®P (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol) geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch. Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Effektfarbmittel, wie Titandioxid, Ruß, Eisenoxide, Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene, Anthrachinone, Aluminiumflitter sind ebenfalls verwendbar.

Verarbeitungshilfsmittel, z. B. Schmiermittel, und Stabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren, sowie Antistatika werden üblicherweise zusammen in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Anstelle von ASA-Polymerisaten bzw. deren Blends mit Polycarbonaten oder auch zusätzlich zu diesen kann die Substratschicht (1) auch ABS-Polymerisate (hierbei handelt es sich u. a. um schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate, bei denen Pfropfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadienkautschuken in einer Copolymermatrix aus Styrol und Acrylnitril vorliegen), Polycarbonate, Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide, Polyetherimide (PEI), Polyetherketone (PEK), Polyphenylensulfide (PPS), Polyphenylenether oder Blends dieser Polymere enthalten. Die vorgenannten Polymerwerkstoffe sind im allgemeinen bekannt, beispielsweise aus H. Domininghaus. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Substratschicht (1) aus ASA-Polymerisaten, Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten, aus ABS-Polymerisaten, Polycarbonaten, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamiden oder Blends aus ASA-Polymerisaten und Polybutylenterephthalat gebildet. Besonders bevorzugt enthält die Substratschicht (1) eine Formmasse aus ASA- Polymerisaten oder Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten. Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen.

Die Schichtdicke der Substratschicht (1) beträgt vorzugsweise 100 bis 2000 m, insbesondere 150 bis 1500 m und besonders bevorzugt 200 bis 1000 m.

Die Verbundschichtfolien weisen in einer weiteren Ausführungsform eine Zwischenschicht (2) aus thermoplastischen und/oder duroplastischen Kunststoffen, gegebenenfalls mit weiteren Zusatzstoffen und/oder Additiven, auf. Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. die Polyalkyl- und/oder -arylester der (Meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamide oder Poly(meth)acrylnitril, auch Acrylharze genannt, des weiteren ABS-Polymerisate, Styrol/Acrylnitril-Polymerisate (SAN), Polycarbonate, Polyester, z. B. Polyethylen- oder Polybutylenterephthalat, Polyamide, insbesondere amorphes Polyamid, z. B. Polyamid 12, Polyethersulfone, thermoplastische Polyurethane, Polysulfone, Polyvinylchlorid oder ASA-Polymerisate. Auch Blends der vorstehenden (Co)polymerisate sind grundsätzlich geeignet, z. B. Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten, wie vorstehend für die Substratschicht (1) beschrieben.

Unter geeignete Acrylharze fallen Poly(meth)acrylate, also Ester der Acryl- und der Methacrylsäure sowie Mischungen dieser Polymere oder Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten. Bevorzugt wird auf Polyalkylmethacrylate, auch in schlagzäh modifizierter Form, insbesondere auf Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat (HI-PMMA) zurückgegriffen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält PMMA einen Anteil von in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% an (Meth)acrylatcomonomeren wie z. B. n-Butyl(meth)acrylat oder Methylacrylat. Schlagzähes PMMA (High Impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethylmethacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Als Schlagzähmodifizier kommen z. B. EPDM-Kautschuke, Polybutylacrylate, Polybutadien, Polysiloxane oder Methacrylat/Butadien/Styrol- (MBS) und Methacrylat/Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymerisate in Frage. Geeignete schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylate sind beispielsweise beschrieben bei M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473&#8211;486, VCH Publishers



Weinheim, 1992, und H. Domininghaus. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Geeignete Polymethylmethacrylate sind dem Fachmann im übrigen bekannt und z. B. unter den Handelsmarken Lucryl® (BASF AG) und Plexiglas® (Röhm GmbH) erhältlich.

Unter den Polyestern sind die höher- bis hochmolekularen Veresterungsprodukte von zweiwertigen Säuren, insbesondere Terephthalsäure, mit zweiwertigen Alkoholen, vor allem Ethylenglykol, zu

verstehen. Unter den Polyalkylenterephthalaten ist Polyethylenterephthalat

(PET) besonders geeignet. PET-Handelsprodukte sind z. B. Arnite® (Fa. Akzo), Grilpet\_ (EMS-Chemie) und Valox\_ (Fa. GE Plastics).

Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind schließlich die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit langkettigen Diolen. Gegenüber

den aus Polyisocyanaten (enthaltend mindestens drei Isocyanatgruppen) und

mehrwertigen Alkoholen (enthaltend mindestens drei Hydroxygruppen), insbesondere Polyether- und Polyesterpolyolen, gebildeten Polyurethan-Schäumen weisen thermoplastische Polyurethane keine oder nur eine geringfügige Vernetzung auf und verfügen demgemäß über eine lineare Struktur. Thermoplastische Polyurethane sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und finden sich z. B. im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1983, insbesondere auf den Seiten 428 bis 473 beschrieben. Als im Handel

erhältliches Produkt sei hier z. B. Elastolan\_ (Fa. Elastogran GmbH) genannt.

Geeignete duroplastische Kunststoffe stellen z. B. Polyurethanschäume dar,

also beispielsweise die sogenannten Polyesterschaumstoffe und insbesondere

die Polyetherschaumstoffe. Diese Verbindungsklasse ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und findet sich u. a. im Kunststoff-Handbuch, Band 7,

Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl. , Carl Hanser Verlag, München,

1983, insbesondere auf den Seiten 170 bis 246 beschrieben.

Bevorzugt wird auf Acrylharze und/oder Styrol(co)polymere zurückgegriffen.

Die Zwischenschicht (2) kann auch als Farbträger- oder Dekorschicht dienen. Sie ist bevorzugt aus schlagzähem Polymethylmethacrylaten (PMMA),

Polycarbonate oder den vorstehend für die Substratschicht (1) beschriebenen ASA-Polymerisaten oder deren Blends mit Polycarbonaten aufgebaut. Die Zwischenschicht (2) kann auch Effektfarbmittel enthalten.

Dieses sind beispielsweise Farbstoffe, Metallflocken oder Pigmente. Als

Farbstoffe oder Pigmente kommen organische oder anorganische Verbindungen

in Betracht. Als organische Pigmente seien Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente) sowie Flüssigkristallpigmente genannt. Als

anorganische Pigmente sind ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und

die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente geeignet. Selbstverständlich können auch verschiedene organische, verschiedene anorganische oder auch Kombinationen organischer und anorganischer Pigmente eingesetzt werden.

Die Schichtdicke der Dekorschicht (2) liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 50 bis 500 und besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm.

Für die Deckschicht (3) der Verbundschichtfolien wird üblicherweise auf

Poly(meth)acrylatpolymerisate zurückgegriffen. Besonders geeignet sind

Polymethylmethacrylate (PMMA) als Deckschichtmaterial, z. B. wie in der

EP-A 0 255 500 beschrieben, PMMA mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von 40.000 bis 100.000 g/mol ist bevorzugt. Geeignete PMMA-Formmassen sind z. B. Produkte, die unter der Handelsmarke Lucryl®

(BASF AG) erhältlich sind.

Die Deckschicht (3) ist in der Regel transluzent, bevorzugt transparent.

Anstelle von Poly(meth)acrylatpolymerisaten oder zusammen mit diesen können auch schlagzähe Poly(meth)acrylate, insbesondere schlagzähes Polymethylmethacrylat, Fluor(co)polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF),

ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, amorphes Polyamid, Polyethersulfone, Polysulfone oder SAN-Copolymerisate eingesetzt

werden. Insbesondere enthält die Deckschicht Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat oder Polycarbonate, bevorzugt Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat, PVDF oder deren

Mischungen. Die Polymere bzw. deren Mischungen werden in der Regel so gewählt, dass sie zu einer transparenten Deckschicht führen.

Geeignete Fluor(co)polymere werden aus olefinisch ungesättigten Monomeren

bzw. Comonomeren gebildet, bei denen mindestens ein sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff mit mindestens einem Fluoratom kovalent verknüpft ist. Unter diese (Co)monomere fallen z. B. Chlortrifluorethen, Fluorvinylsulfonsäure, Hexafluorisobuten, Hexafluorpropen, Perfluorvinylmethylether, Tetrafluorethen, Vinylfluorid sowie

insbesondere

Vinylidenfluorid. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht von Fluor(co)polymeren liegt üblicherweise im Bereich von 50.000 bis 300.000,

bevorzugt im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol. Es können auch Mischungen aus Fluor(co)polymeren und Poly(meth)acrylaten eingesetzt

werden. Bevorzugt sind Mischungen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polymethylmethacrylat. Der Anteil an PVDF liegt in diesen Mischungen vorteilhafterweise im Bereich von 40 bis 80, bevorzugt von 55 bis 75 Gew. -

%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Des weiteren kann sich eine Haftschrift aus einem Haftvermittler mit einer

Schichtdicke von im allgemeinen 5 bis 400, insbesondere 5 bis 100 m kann

sich an die äußere Fläche der Substratschicht anschließen. Der Haftvermittler dient dazu, eine feste Verbindung mit einem gewählten Substrat herzustellen, das unter der Substratschicht zu liegen kommt (beispielsweise durch Hinterspritzen). Die Haftschrift wird dann verwendet, wenn die Haftung dieses weiteren Substrats mit der Substratschicht unzureichend ist (beispielsweise bei Polyolefinsubstraten)

. Geeignete Haftvermittler sind dem Fachmann bekannt. Beispiele geeigneter

Haftvermittler sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zur Kopplung an Polyethylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polypropylene zur Kopplung

an Polypropylen. In beiden Fällen wird nach gängiger Meinung die Haftung

durch das Einbringen polarer Gruppen in die unpolaren Polyolefine erreicht.

Hinterspritz- bzw. Verbundschichtfolien aus einer Substratschicht (1), gegebenenfalls einer Zwischen- oder Dekorschicht (2), einer Deckschicht

(3) und gegebenenfalls einer Haftschrift (0) weisen üblicherweise die folgenden Schichtdicken auf Substratschicht (1): 100 bis 2000 m, bevorzugt 150 bis 1500 m und besonders bevorzugt 200 bis 1000 m, Zwischenschicht (2): 0 bis 1000 m, bevorzugt 50 bis 500 m, besonders bevorzugt 70 bis 400 m und insbesondere von 100 bis 300 m, Deckschicht (3): 20 bis 300 m, bevorzugt 50 bis 200 m und besonders bevorzugt 50 bis 100 m sowie Haftschrift (0): 0 bis 400 m, bevorzugt 10 bis 200 m und besonders bevorzugt 50 bis 100 m.

Die Gesamtdicke dieser Verbundschichtfolie liegt üblicherweise im Bereich von 150 bis 2000 m, bevorzugt 250 bis 1500 m und besonders bevorzugt 200 bis 1000 m.

Eine Dreischichtfolie kann beispielsweise ausgehend von einer Verbundschichtfolie aus den zwei Schichten (2) und (3) hergestellt werden, indem diese nachträglich mit einer Substratschicht (1) versehen wird. Für die Herstellung der Verbundschichtfolie ist es in der Regel vorteilhaft, dass das Größenverhältnis der MFI-Werte (melt flow index: Schmelzflußindex) der einzelnen Komponenten der Verbundschichtfolien maximal 3 : 1, besonders bevorzugt maximal 2 : 1 beträgt. Somit beträgt

der größte MFI-Wert einer der Komponenten (0), (1), (2), (3), sofern sie

in den jeweiligen Verbundschichtfolien vorliegen, maximal das Dreifache,

besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien verwendeten Komponenten sichergestellt.

Dieses aufeinander abgestimmte Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Verbundschichtfolien durch Adapter- oder Düsencoextrusion der Komponenten hergestellt werden. Hierbei wird vorzugsweise der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt.

Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten.

Die Düsencoextrusion, insbesondere unter Nutzung der "Membrandüsentheorie", hat zum Beispiel den Vorteil, eine höhere Orientierung von Metallflitter und damit ein besseres Erscheinungsbild eines Metallclacks zu ermöglichen. Die einzelnen Komponenten werden in

Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, dass Verbundschichtfolien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können

die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses

Verfahren ist z. B. in der EP-A2-0 225 500 erläutert.

Die Herstellung von Verbundschichtfolien nach dem Adaptercoextrusionsverfahren findet sich z. B. in dem Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996,

VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere in dem Beitrag von Dr. Netze, beschrieben ist. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten

Coextrusionsanwendungen zum Einsatz.

Weiterhin können die Verbundschichtfolien durch Aufeinanderkaschieren der

einzelnen Folienschichten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden.

Hierbei werden zunächst Folien der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies

kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.

Die Herstellung von Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen wie Kotflügeln, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoilern und Außenspiegeln,

aus den Verbundschichtfolien kann nach bekannten Verfahren erfolgen.

Beispielsweise können Verbundschichtfolien mit dem Dreischichtaufbau aus

Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht bzw. dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht und Deckschicht durch

Thermoformen

vorgeformt werden. Es können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien werden hierbei im Thermoformverfahren verstreckt. Da der Glanz- beziehungsweise die Oberflächenqualität der erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien bei hohen Verstreckungsverhältnissen,

beispielsweise

bis zu 1 : 5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen für die Praxis relevanten

Beschränkungen

in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

Durch Hinterspritzen der Verbundschichtfolien mit einem faserverstärkten

Kunststoffmaterial erhält man die erfindungsgemäßen Formteile.

Bevorzugt

werden als Kunststoffmaterialien thermoplastische Formmassen auf der Basis

von ASA- oder ABS-Polymerisaten, SAN- Polymerisaten,

Poly(meth)acrylaten,

Polyethersulfonen, Polybutylenterephthalat, Polycarbonaten,

Polypropylen

(PP) oder Polyethylen (PE) sowie Blends aus ASA-Polymerisaten und

Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat und Blends aus

Polycarbonaten

und Polybutylenterephthalat eingesetzt, wobei es sich bei Verwendung

von PE

und/oder PE anbietet, die Substratschicht zuvor mit einer Haftschrift

(0)

zu versehen. Besonders geeignet sind amorphe Thermoplasten bzw. deren Blends. Bevorzugt wird auf ABS-Polymerisate als Kunststoffmaterial für

das

Hinterspritzen zurückgegriffen.

Besonders geeignete ABS-Polymerisate enthalten die nachfolgenden Komponenten:

1. A1') 5 bis 70, bevorzugt 8 bis 65 Gew.-% mindestens eines Pfcopolymerisates A') aus, bezogen auf A'),

2. a1') 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfcopolymerisatgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf a1'),

3. a11') 60 bis 100, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens und/oder C1- bis C10-Alkylacrylats, insbesondere Butadien, Isopren, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,

4. a12') 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, &#945;-Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat oder deren Mischungen, unter letztgenannten insbesondere Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol- Copolymere, und

5. a13') 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Allylester der (Meth)acrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Dinvinylester von Dicarbonsäuren wie Bernstein- und Adipinsäure sowie Diallyl- und Divinylether bifunktionaler Alkohole wie Ethylenglykol oder Butan-1,4-diol,

6. a2') 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe a2') aus, bezogen auf a2'),

7. a21') 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder &#945;-Methylstyrol,

8. a22') 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril,

9. a23') 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat, und

10. B') 29 bis 90, bevorzugt 34 bis 88 Gew.-% eines harten Copolymerisates aus, bezogen auf B'),

11. b1') 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens einer Styrolverbindung, insbesondere Styrol und/oder &#945;-Methylstyrol,

12. b2') 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

13. b3') 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

In diesen ABS-Polymerisaten können des weiteren enthalten sein Dreiblockcopolymere EO-PO-EO mit einem Mittelblock PO aus Propylenoxideinheiten und endständigen Blöcken EO aus Ethylenoxideinheiten, z. B. das Handelsprodukt Pluronic® (Fa. BASF).

Als Stabilisatoren können die ABS-Polymerisate des weiteren enthalten butylierte Reaktionsproduktes von p-Cresol mit Dicyclopentadien, z. B. das Handelsprodukt Wingsty®L (Fa. Goodyear), Thiocarbonsäureester wie Thiodipropionsäuredilaurylester (z. B. Cyanox® LTPD; Fa. American Cyanamid) und Alkali- oder Erdalkalimetallsalze einer C6- bis

C20-Carbonsäure, z. B. Magnesium- oder Kaliumstearat.

Herstellung und allgemeine wie besondere Ausführungsformen der vorgehend genannten ABS-Polymerisate finden sich in der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 26 858.7 eingehend beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

ABS-Polymerisate gehen in einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform zurück auf

1. A") 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% eines Pffropfpolymerisates  
A") mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A"),
2. a1") 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pffropfgrundlage a1'), erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf a1"),
3. a11") 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens, insbesondere Butadien und/oder Isopren,
4. a12") 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, &#945;-Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen,
5. a2") 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pffropfauflage a2")  
aus, bezogen auf a2'),
6. a21") 65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol,
7. a22") 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
8. a23") 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylnmethacrylat und n-Butylacrylat, und
9. B'') 20 bis 95, bevorzugt 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates B'') mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C in 0,5 Gew.-%-iger Lösung in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, aus, bezogen auf B''),
10. b1") 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder &#945;-Methylstryol,
11. b2") 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,

12. b3") 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat oder N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten B") nebeneinander vor, die sich in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens fünf Einheiten (ml/g) und/oder in ihren Acrylnitril- Gehalten um fünf Einheiten (Gew.-%) voneinander unterscheiden. Des weiteren kann in Teilen auch Material der Komponente B") neben der unter B") beschriebenen Formmasse vorliegen, bei dem der Acrylnitril-Gehalt oberhalb von 31 Gew.-%, insbesondere bis 37 Gew.-% liegt. Schließlich können auch neben der Komponente B") und den weiteren Ausführungsformen Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinimiden, aus Styrol, Maleinimiden und Methylmethacrylat oder Acrylnitril, oder aus Styrol, Maleinimiden, Methylmethacrylat und Acrylnitril zugegen sein.

Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Pfropfpolymerisate A') bzw. A") bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Pfropfpolymerisate A')/A") mit den Komponenten B') bzw. B") und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelze-flüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelze-flüssige Polymermischung möglichst schnell abzukühlen.

Im übrigen finden sich Herstellung und allgemeine wie besondere Ausführungsformen der vorgehend genannten ABS-Polymerisate in der deutschen Patentanmeldung DE-A 197 28 629 eingehend beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die genannten ABS-Polymerisate können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika.

Das zum Hinterspritzen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kunststoffmaterial weist Langfasern in einer Menge von im allgemeinen 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-% auf. Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff-, Aramid- oder Glasfasern, Schnittglas oder Glasseidenrovings genannt. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Des weiteren können als Fasern Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf eingesetzt werden.



Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und/oder einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 30  $\mu$ m. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 bis 30 mm, vorzugsweise 3 bis 20 mm, eingesetzt werden.

Im Sinne der Erfindung soll von einem langfaserverstärkten Kunststoffmaterial gesprochen werden, wenn in diesem die durchschnittliche Faserlänge größer oder gleich 0,5 mm, bevorzugt 0,7 mm und besonders bevorzugt 1,0 mm ist (Zahlenmittel). Langfaserverstärktes Kunststoffmaterial liegt auch insbesondere dann vor, wenn im hinterspritzten Formteil in der Regel mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% aller Fasern eine Länge größer 1 mm, insbesondere größer 1,5 mm aufweisen. Geeignete Schichten setzen sich z. B. zusammen aus Aminosilanen, Polyester oder aus Epoxid-, Polyurethan- oder Phenolharzen oder aus beliebigen Mischungen dieser Schichten und sind im Handel entweder direkt erhältlich oder bereits vom Glasfaserhersteller auf die kommerzielle Glasfaser aufgebracht.

Als teilchenförmige Füllstoffe können zudem Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, gepulvertes Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin verwendet werden.

Für das Hinterspritzen von Verbundschichtfolien mit faserverstärktem Kunststoffmaterial werden Kunststoff- und Fasermaterial vor dem Hinterspritzvorgang in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die in der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengegeben, aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt liegt hinter der Kompressionszone sämtliches Kunststoffmaterial in aufgeschmolzener Form vor. Bei Extrudern wird die Kompressionszone auch als Übergangszone bezeichnet (s. a. Saechtling, Kunststoff- Taschenbuch, 27. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1998, S. 244 bis 247).

Als distributive Mischelemente kommen beispielsweise Rauten- oder Stift- bzw. Nockenmischteile oder solche mit Durchbrüchen im Gewindegang in Frage. Geeignete Mischteile finden sich auch in "Einfärben mit Kunststoffen" Hrsg. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1975, S. 261 bis 265, beschrieben. Bevorzugt wird als

Mischelement auf einen gesonderten Mischring zurückgegriffen, der zwischen dem Gehäuse des Extruders bzw. der Spritzgießmaschine (auch Stator genannt) und der Schnecke (auch Rotor genannt) freilaufend um die Schnecke angeordnet und mit sich in Umfangsrichtung erstreckenden Reihen von Durchlässen versehen ist, auch kurz Twente-Mixing-Ring genannt. Die Durchlässe können regelmäßige wie unregelmäßige geometrische Formen annehmen, sind im allgemeinen jedoch kreisrund oder oval gearbeitet. Sie können des weiteren ungeordnet oder in umlaufenden Kreisbahnen auf dem Mischring angeordnet sein. Des weiteren kann die Schnecke, d. h. der Rotor, unter dem Mischring Einbuchtungen aufweisen, die sowohl mit den Durchlässen des Mischrings zur Deckung gebracht werden als auch versetzt zu diesen angeordnet sein können. Diese Einbuchtungen können in ihrer Umfangsform mit den Durchlässen im Mischring übereinstimmen, können aber auch in Größe und Form von diesen abweichen. Die Einbuchtungen weisen üblicherweise die Form von Teilausschnitten einer Kugel oder eines Ellipsoids auf, stellen also beispielsweise halbkugelförmige oder halbellipsoide Einbuchtungen dar, wobei ein fließender Übergang von Rotoroberfläche und Einbuchtung gegenüber einem abrupten, scharfkantigen Übergang bevorzugt ist. Besonders geeignete Ausführungsformen von Extrudern oder Spritzgießmischvorrichtungen enthaltend einen gesonderten, Durchlässe aufweisenden Mischring finden sich auch in der EP 340 873 B1 und der DE 42 36 662 C2, die hiermit ausdrücklich in die vorliegende Offenbarung einbezogen werden, beschrieben.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der folienhinterspritzten Kunststoffformteile in einem mehrstufigen Prozess durch

- a) Herstellen der Folie, insbesondere der Verbundschichtfolie mittels Adapter- oder Düsen(co)extrusion von Deck-, Substrat- und gegebenenfalls Zwischenschicht, wobei der gesamte Folienverbund, bevorzugt in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird,
- b) gegebenenfalls Thermoformen der Verbundschichtfolie in einem Formwerkzeug und
- c) Hinterspritzen der Verbundschichtfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei man Kunststoffmaterial und Fasermaterial vor dem Hinterspritzen in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die in der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengibt, aufschmilzt und vermengt.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile können im Kraftfahrzeugbereich,

insbesondere als Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile zum Einsatz kommen, z.

B. für kleinere Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile wie Spiegel oder Verblendungen oder für großflächige Karosserieaußenteile wie Kotflügel,

Hauben, Abdeckungen, Türen, Stoßstangen oder Stoßfänger. Des weiteren

kommen aber auch Anwendungen als z. B. Innenverkleidungsteile von Kraftfahrzeugen wie Türseitenverkleidungen, A-, B- und C-Lenksäulenverkleidungen, Instrumententafeln sowie Verkleidungsbauteile

im Fußraumbereich von Kraftfahrzeugen in Frage sowie Anwendungen als Flugzeuginnenbauteile, Schiffsinnenbauteile, Gehäuse von Haushalts- und

Elektrogeräten, Gartenmöbel, Batterieträger, Fensterprofile, Fassadenverkleidungen, Türen, Fußbodenbeläge, Handy-Gehäuse oder Sitzschalen.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen ein sehr zufriedenstellendes Bruchverhalten und eine sehr gute Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen auf. Dieses trifft insbesondere zu, wenn ABS-

Polymerisate

als Hinterspritzmaterial verwendet wird. Es werden keine Unebenheiten, insbesondere keine Glasnester, auf der folienseitigen wie auch auf der Rückseite des folienhinterspritzten Formteils beobachtet, auch nicht im

Klimawechseltest.

Schließlich ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, mit

Langfasern verstärktes Kunststoffmaterial dadurch zu erhalten, dass Fasermaterial direkt in das Kunststoffmaterial in homogener Form eingearbeitet wird. Anders als bei herkömmlichen Verfahren ist es auch bei

der großstechnischen Produktion nicht mehr erforderlich, die Langfasern

über ein Langfasern enthaltendes Polymergranulat oder Polymerpellets in

das Kunststoffmaterial einzubringen. Faser- und Kunststoffmaterial können

vielmehr vor der Zugabe zum Extruder kalt vermischt werden.

Gleichfalls

ist es möglich, das Fasermaterial separat zum in der Misch- und Aufschmelzvorrichtung, z. B. einem Extruder, befindlichen

Polymergranulat

zu geben. Das Polymergranulat kann dabei aufgeschmolzen, teilweise aufgeschmolzen und nicht aufgeschmolzen vorliegen.

Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Formteile wird durch Verwendung von

faserverstärkten Produkten nicht beeinträchtigt. Beispielsweise weisen

hinterspritzte langglasfaserverstärkte Produkte aus ABS-Polymerisaten (durchschnittliche Faserlänge im Bauteil etwa 0,7 bis 2 mm

(Gewichtsmittel)) eine einwandfreie Oberfläche auf. Auch auf der nicht folienbeschichteten Seite zeigen sich keine Fasern mehr.

Bei mechanischen Untersuchungen, wie dem Kopfaufpralltest, zeigen  
hinterspritzte Probekörper, die mit langfaserverstärktem  
Kunststoffmaterial, z. B. ABS-Polymerisat, hergestellt sind,  
insbesondere

auch bei tiefen Temperaturen ein sehr gutes Bruchverhalten und eine  
sehr

gute Zähigkeit, Bereits mit einer durchschnittlichen Faserlänge von  
0,7 mm

(Gewichtsmittel) im Kunststoffmaterial lassen sich sehr gute  
mechanische

Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf Bruchverhalten und  
Zähigkeit

feststellen.

Die Kombination von langfaserverstärkten Kunststoffmaterialien,  
insbesondere von ABS-Polymerisat, als Hinterspritzmaterial (Dicke  
bevorzugt 2 bis 3 mm) mit einer Verbundschichtfolie aus unverstärkten  
Polymeren ermöglicht die Herstellung von Class-A-Bauteilen, die ohne  
Lackierung hergestellt werden können und die ein E-Modul von größer  
3000, bevorzugt größer 3200 MPa und eine thermische Längenausdehnung  
kleiner  $50 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  sowie bei tiefen Temperaturen ein splitterfreies  
Bruchbild zeigen. Das Bruchbild nach Kopfaufpralltest bei  $-211; 30^\circ\text{C}$   
ist

sogar günstiger als bei Verwendung eines unverstärkten Thermoplasten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter  
erläutert.

Beispiele

Die hinterspritzten Formteile wurden mit einer Spritzgießmaschine  
des

Typs Krauss Maffei 1500 hergestellt. In der erfindungsgemäßen  
Variante

wurde eine Standarddreizonenschnecke mit einem Durchmesser von 115 mm  
und

einem Twente-Mixing-Ring der Firma Maas International (NL- Wierden)  
verwendet. Bei der nicht erfindungsgemäßen Variante kam eine  
herkömmliche

Standarddreizonenschnecke der Firma Krauss Maffei mit einem  
Durchmesser

von 105 mm zum Einsatz. Das Temperaturprofil der Spritzgießmaschinen  
stellte sich wie folgt dar: 210/250/260/260/260°C.

Zum Hinterspritzen wurde als ABS-Kunststoffmaterial (I) das  
Handelsprodukt

Terluran® GP 22 (BASF AG) verwendet.

Die folgenden Glasfasern (II) wurden eingesetzt:

a) Cratec® 152A-14C (13 mm Schnittlänge, Owens Corning),

b) Cratec® 183F-11C (4 mm Schnittlänge, Owens Corning).

Die Hinterspritzfolie (III) setzte sich zusammen aus einer  
Substratschicht

(1) als Trägerfolie (900 µm) aus einem handelsüblichen ASA-  
Copolymerisat

(Luran® S. BASF AG), und einer Deckschicht (3) (100 µm), ebenfalls aus einem handelsüblichen Polymethylmethacrylat (Lucryl®, BASF AG).

Die Komponenten der einzelnen Schichten (1) und (3) wurden jeweils separat

in einem Extruder bei 230 bis 250°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die

Schmelzeströme wurden in einem Feedblock vor dem Eintritt in die Breitschlitzdüse aufeinandergelegt und als Schichtverbund auf die Düsenbreite (1,2 m) verstreckt.

Das ABS- (I) und das Glasfasermaterial (II i) und ii)) (15 Gew.-%, bezogen

auf faserverstärktes ABS-Polymerisat) wurden kalt vermischt in die Spritzgießmaschine gegeben. Über ein Spritzgießwerkzeug, in dem die Verbundfolie (III) positioniert worden war, wurden Kfz-Heckblenden der Größe 400 × 1200 × 3,2 mm hergestellt.

Die weiteren Ergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. <ELE ID=28/1>Tabelle 1<VER NB=1> <EMI

ID=28/1 HE=44 WI=150 TI=TAB> <VER NB=1>a) Vergleichsbeispiel,

b) Die hintspritzten Vergleichsformteile nach Beispiel 2 und 3 wurden

konventionell ohne Verwendung des Mischteils hergestellt. Sie zeigten auf

der folienabgewandten Seite Glasnester, folienseitig traten diese bei einem Klimawechseltest mit Temperaturen im Bereich von -40 bis + 90°C auffällig in Erscheinung. Beispiel 1 zeigte im Klimawechseltest keine

Beeinträchtigung bzw. Veränderung der einwandfreien Oberfläche und auch

keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Das ebenfalls ohne Verwendung des Mischteils hergestellte Vergleichsformteil nach Beispiel 4, bei dem die Glasfasern eine mittlere

Länge von ca. 0,3 mm in der Polymermatrix aufweisen (Gewichtsmittel), zeigt gegenüber erfindungsgemäßen Bauteilen eine deutlich geringere Bruchdehnung und Zugfestigkeit. Hier wurden die Glasfasern, eingebettet in

ein Polymergranulat, d. h. als Stäbchengranulat, in die aufzuschmelzende

Polymermatrix eingearbeitet.

Der Klimawechseltest wurde unter folgenden, für die Automobilbauteile

üblichen Bedingungen vorgenommen: 3 Zyklen à 15 h bei 90°C, 30 min bei 23°C, 8 h bei -40°C und 30 min bei 23°C.

Die Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179/1eU an aus den Heckklappen mechanisch herausgearbeiteten Probekörpern der Größe 80 × 10 ×

3,2 mm bestimmt.

Die Zugversuche wurden gemäß ISO 527-2 bei 23°C mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 mm/min vorgenommen.

[CLAIMS]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von folienhinterspritzten Kunststoffformteilen aus einer Folie und einem langfaserverstärkten Kunststoffmaterial, bei dem die Folie in einem Formwerkzeug positioniert und mit einem mit einem Fasermaterial verstärkten Kunststoffmaterial zu

einem Formteil hinterspritzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man Kunststoffmaterial und Fasermaterial vor dem Hinterspritzen in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die in der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengibt, aufschmilzt und vermengt.

1. Procedure for the production of foil-behind-squirted Kunststoffformteilen from a foil and a long-fiber-reinforced plastic material, with which the foil in a forming tool positioned and with one with a synthetic material it strengthened plastic material to a shaped part is behind-squirted by the fact characterized that one melts and blends plastic material and synthetic material before the Hinterspritzen in an extrusion or a spraying casting machine, which attach-send themselves in to the compression zone zone at least a distributives mixing element exhibit together-given

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischelement einen gesonderten Mischring darstellt, der zwischen dem Gehäuse des Extruders oder der Spritzgießmaschine (Stator) und der Schnecke (Rotor) freilaufend um die Schnecke angeordnet und mit sich in Umfangsrichtung erstreckenden Reihen von Durchlässen versehen ist, und dass die Schnecke unter dem Mischring Einbuchtungen aufweist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Verbundschichtfolie darstellt, umfassend in dieser Reihenfolge mindestens eine Substratschicht, gegebenenfalls mindestens eine Zwischenschicht, und mindestens eine transparente Deckschicht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtfolie umfasst:

a) eine Substratschicht (1), enthaltend ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen,

b) gegebenenfalls eine Zwischenschicht (2), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide, Poly(meth)acrylnitril, ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyvinylchlorid oder deren Mischungen, und

c) eine transparente Deckschicht (3), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS- Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, amorphes Polyamid, SAN-Polymerisate, Polyethersulfone, Polysulfone oder deren Mischungen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratschicht im wesentlichen aufgebaut ist aus ASA-Polymerisaten und gegebenenfalls Polycarbonaten.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ASA-Polymerisate sich im wesentlichen zusammensetzen aus:

a) 1 bis 99 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisats (Komponente A) aus

b) 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1 aus den Monomeren

c) 80 bis 99,99 Gew.-%, mindestens eines C1- bis C18-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,

d) 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetztenden Monomeren als Komponente A12,

e) 1 bis 99 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

f) 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und

g) 0 bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22, wobei die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das Pfropfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm hat; und

h) 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymerisats (Komponente B) aus

i) 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,

j) bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kunststoffmaterial ein ABS-Polymerisat, Polybutylenterephthalat oder eine Mischung aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat oder aus einem ASA-Polymerisat und Polycarbonat oder einem ASA-Polymerisat und

Polybutylenterephthalat einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in dem hinter spritzten Kunststoffformteil eine durchschnittliche Faserlänge größer oder gleich 0,5 mm (Zahlenmittel) aufweisen.

9. Hinterspritzte Kunststoffformteile, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung der Kunststoffformteile nach Anspruch 9 als Karosserieinnen- bzw. -außenbauteile, Flugzeuginnenbauteile, Schiffsinnenbauteile, Gehäuse von Haushalts- und Elektrogeräten, Gartenmöbel, Batterieträger, Fensterprofile, Fassadenverkleidungen, Türen, Fußbodenbeläge, Handy-Gehäuse oder Sitzschalen.

\* \* \* \* \*